






**SURFACE TREATING METHOD FOR PHOTSENSITIVE ELASTOMER
PRINTING PLATE****Publication number:** JP55135838 (A)**Publication date:** 1980-10-23**Inventor(s):** NAKAMURA SHIYOUHEI; SUGIYAMA SHIGERU**Applicant(s):** ASAHI CHEMICAL IND**Classification:****- international:** *G03F7/00; G03F7/20; G03F7/40; G03F7/00; G03F7/20; G03F7/40; (IPC1-7): G03C5/00; G03F7/00***- European:** G03F7/20B2**Application number:** JP19790044688 19790412**Priority number(s):** JP19790044688 19790412**Also published as:** JP2046935 (B) JP1701374 (C) EP0017927 (A2) EP0017927 (A3) EP0017927 (B1)**Abstract of JP 55135838 (A)**

PURPOSE: To effectively eliminate the surface tackiness of a printing plate made of photosensitive elastomer composition by applying light with wavelengths of 300nm or less to the plate surface.

CONSTITUTION: A photosensitive elastomer composed of a soluble polymer having a conjugated diene type monomer segment such as isoprene in its principal chain, an ethylenic unsaturated monomer such as fumaric acid ester or maleic acid ester, and a photopolymerization initiator is passed through processes such as imagewise printing, washingout for removing the unset portion and drying. Light with the wavelength range of 200-300nm is then applied to the surface of the resulting printing plate from a sterilizing lamp, a low voltage mercury lamp or the like.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—135838

⑪ Int. Cl.³
G 03 F 7/00
G 03 C 5/00

識別記号

庁内整理番号
7267—2H
6791—2H

⑬ 公開 昭和55年(1980)10月23日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 感光性エラストマー印刷版の表面処理方法

⑯ 発明者 杉山繁

富士市鯨島 2 番地の 1 旭化成工業株式会社内

⑰ 特 願 昭54—44688

⑱ 出 願 昭54(1979) 4 月12日

⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社

⑳ 発 明 者 中村庄平

大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

富士市鯨島 2 番地の 1 旭化成工業株式会社内

㉑ 代 理 人 弁理士 阿形明

明 細 書

1. 発明の名称 感光性エラストマー印刷版の表面処理方法

2. 特許請求の範囲

1 (イ)共役ジエン系モノマーのポリマーセグメントを主鎖中に有する可溶性ポリマーと、(ロ)エチレン性不飽和化合物と、(ハ)光重合開始剤とを必須成分とする感光性エラストマー組成物を用いて印刷版を製造するに当り、画像焼付け、未硬化部分の洗出し及び乾燥の各工程に引き続いて、その表面に波長 300 nm 以下の光を照射し、粘着性を除去することを特徴とする感光性エラストマー印刷版の表面処理方法。

2 (イ)成分の共役ジエン系モノマーがインブレンである特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

3 (ロ)成分がフマル酸エステル及びマレイン酸エステルの中から選ばれた少なくとも 1 種である特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

4 光照射を大気中で行う特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

5 照射する光の波長が 200 ~ 300 nm である特許請求の範囲第 4 項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、感光性エラストマー印刷版の表面粘着性を除去するための処理方法に関するものである。

一般に、感光性樹脂組成物を用いる製版は、画像焼付け工程、未硬化部分の洗出し工程、乾燥工程を経てなされるが、このようにして得られる印刷版は通常表面が粘着性をもち、取扱い上不便であるばかりでなく、版面へのゴミの付着、印刷中においては版面への紙粉の付着や紙ムケの発生の原因となるので、この粘着性を除去するための後処理が必要とされる。

これまで、感光性樹脂組成物を用いて製造した印刷版の表面粘着性を除去するための方法としては、360 nm 付近に中心波長をもつ紫外線けい光

灯や高圧水銀灯により、大気中、不活性ガス中又は液体中で後露光し、その表面の重合硬化をさらに進める方法、各種ゴムラテックス、ポリ塩化ビニリデンラテックスなどでコーティングする方法、タルクのような無機物粉末を版面に付着させる方法、酸化剤、還元剤、塩素化剤などの薬品で版表面を化学処理する方法、水素引抜き剤を含浸させたのち、300 nm 以下の波長の光を照射し、水素引抜き反応を起させて架橋を形成させる方法等が提案されている。

これらの方法のうち、無機物粉末を版面に付着させる方法は、単に一時的な効果を与えるもので、恒久的効果は期待できないため、実用上利用することはできない。

ところで、感光性樹脂組成物は、可溶性ポリマー、エチレン性不飽和化合物、光重合開始剤を必須成分として成っているが、ポリブタジエンやポリイソブレンのような共役ジエン系モノマーの重合体セグメントを主鎖中に有する可溶性ポリマーを用いる感光性エラストマー組成物の場合は、そ

の反応性が低いため液体中又は不活性ガス中で、300～400 nm の波長の光を照射しても表面の粘着性を除去することができない。したがって、このような感光性エラストマー印刷版の表面の粘着性を除去するには、次亜塩素酸ナトリウムの塩酸酸性水溶液を用いる塩素化処理がもつばら行われていた。

しかしながら、この方法は刺激性の強い薬品を用いなければならず、しかも有毒な塩素ガスの発生を伴うなど健康管理上好ましくない問題があるため、早急な改善が要望されていた。

他方、前記したように、水素引抜き剤を版面に含浸させ、300 nm 以下の波長の光を照射して表面の粘着性を除去する方法（特開昭53-143669号公報）によつても、その目的を達成することができるが、含浸工程、光照射工程の2工程を必要とする上に、含浸工程では、衛生上好ましくない有機溶剤を使用しなければならないという欠点がある。さらに、この有機溶剤により版面が膨潤されたり、水素引抜き剤により架橋化されるため、

- 3 -

印刷版の特性が劣化し、引張強度、破断伸度の低下など好ましくない結果を招来する。

本発明者らは、感光性エラストマー組成物を用いて製造した印刷版表面の粘着性を除去するための、従来方法の欠点を克服した、簡単でかつ効果的な方法を開発すべく種々研究を重ねた結果、共役ジエン系モノマーを重合して得られるポリマー中の二重結合の特異な反応性に着目し、製版の際の、画像の焼付け、未硬化部分の洗出し、乾燥の工程に引き続いて、波長300 nm 以下の光を照射することによつて簡単に、かつ完全に粘着性を除去しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至つた。

すなわち、本発明は、

(i)共役ジエン系モノマーのポリマーセグメントを主鎖中に有する可溶性ポリマーと、(ii)エチレン性不飽和化合物と、(iii)光重合開始剤とを必須成分とする感光性エラストマー組成物を用いて印刷版を製造するに当たり、画像焼付け、未硬化部分の洗出し及び乾燥の各工程に引き続いて、その表面に

- 5 -

波長300 nm 以下の光を照射し、粘着性を除去することを特徴とする感光性エラストマー印刷版の表面処理方法を提供するものである。

本発明方法で処理可能な印刷版は、前記したように、(i)共役ジエン系モノマーのポリマーセグメントを主鎖中に有する可溶性ポリマーと、(ii)エチレン性不飽和化合物と、(iii)光重合開始剤とを必須成分とする感光性エラストマー組成物から製造されるものである。

この(i)成分として用いられる共役ジエン系モノマーのポリマーセグメントを主鎖中に有する可溶性ポリマーの例には、ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどの共役ジエン系モノマーの単独重合体、あるいはこれらの共役ジエン系モノマーとスチレン、アクリロニトリル、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリル酸の低級アルキルエステル、メタクリル酸の低級アルキルエステル、塩化ビニル、酢酸ビニルなどのモノエン系モノマーとの共重合体で、未加硫のものをあげることができる。このほか、これらの単独重合体や共

- 6 -

重合体をエステル結合又はウレタン結合などを介して線状に連結したポリマーを用いることもできる。

また、(c)成分のエチレン性不飽和化合物、(d)成分の光重合開始剤は、この種の感光性エラストマー組成物に慣用されているものの中から任意に選ぶことができる。

このような感光性エラストマー組成物は、例えば特公昭51-43374号公報、特公昭53-37762号公報、特開昭52-64301号公報、特開昭52-503号公報、特開昭53-127004号公報、特開昭51-74703号公報に記載されている。特に、特開昭53-127004号公報に記載されているような、エチレン性不飽和化合物としてフマレートやマレートをを用いた感光性エラストマー組成物から得られる印刷版の場合に、本発明方法が有効である。

本発明方法において、表面処理のために照射される光は、波長300nm以下のものであることが必要であるが、200nm以下の短波長の光が含ま

- 7 -

合開始剤とともに用いて得られる印刷版の表面粘着性を除去するために照射する光は、波長300nm以下でなければならない。そして、このような波長300nm以下の光を発生する光源としては、殺菌灯、重水素ランプ、低圧水銀灯などがある。

また、この光照射に要する時間は、実質的に表面の粘着性が失われるまでであり、感光性エラストマー組成物の組成及び光源の強度によつて異なるが、通常は1分以上である。しかし、あまり長時間照射するのは、経済的に不利であるばかりでなく、得られる版面に悪い影響を与えることになるので、30分以内にするのが望ましい。この光照射は、所望により不活性ガス中又は液体中で行うこともできるが、効果上、特に変わりがないため大気中で行うのが有利である。そして、大気中で光照射する場合に、前記したように波長200nm以下の光を含まない光源を用いるのが望ましい。

また、印刷版の物性を調整する目的で、本発明方法の光照射工程に加え、必要に応じ、波長300

- 9 -

れていると、空気中で照射した際オゾンを発生し好ましくない事態をもたらす場合があるので、通常は200~300nmの範囲の波長の光が望ましい。波長300nm以下の光を全く含まない波長300~460nmの光を照射しても、版表面の粘着性が改善されないばかりでなく、感光性エラストマー組成物の組成によつては、むしろ表面粘着性の増加をもたらす。例えば、ポリイソブレンセグメントを含む可溶性ポリマーとエチレン性不飽和化合物と光重合開始剤からなる感光性エラストマー組成物から得られる版の場合に、後処理として波長300nm以下の光を含まない波長300~460nmの光照射を行うと、粘着性の分解物が版面に生成し、かえつて粘着性は増加する。しかし、波長300nm以下の光を照射すると粘着性分解物を生成することがなく、版面の粘着性を完全に除去することができる。

このように、共役ジエン系モノマーを重合させて得られるポリマーセグメントを主鎖中にもつ可溶性ポリマーを、エチレン性不飽和化合物、光重

- 8 -

~460nmの光による処理工程を行うこともできる。この場合、波長300nm以下の光を照射する前に、波長300~460nmの光を照射すると、感光性エラストマー組成物の組成によつては、粘着性の分解物を生じ、版面を汚染し、その後で波長300nm以下の光を照射しても表面粘着性を除去できないことがあるので、波長300~460nmの光の照射は、波長300nm以下の光の照射と同時に、その後で行う方がよい。ただし、波長300nm以下の光を含まない波長300~460nmの光を照射しても粘着性分解物を生成しないことが知られている感光性エラストマー組成物の場合には、波長300~460nmの光の照射を、波長300nm以下の光の照射前に行つてもさしつかえない。

本発明方法によれば、簡単な操作で、効果的に印刷版表面の粘着性を除去しうるので、感光性エラストマー組成物から印刷版を製造する場合の後処理として有用である。

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

- 10 -

実施例 1

米国特許 3265765 号明細書に記載された方法によつて製造したポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレンブロック共重合体(スチレン含量 14%, ポリスチレンを標準とする GPC 測定による数平均分子量は 225000。)4 部、ジエチレングリコールジメタクリレート 1 部、2,2-ジメトキシフェニルアセトフェノン 100 部、2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾール 10 部をニーダーで混練した。この混練物の一部を厚さ 100 μ のポリエステルフィルム 2 枚の間にはさみ、2 mm の厚さのスペーサの内側に置き、110℃でプレスして感光性エラストマー組成物のシートを得た。このシートを 2.0 mW/cm² の強度をもつ紫外線けい光灯を用いて片側から 5 分間光照射した。次いで光照射した側からみて反対側のポリエステルフィルムをはぎとり、ネガフィルムを密着させて上記光源を用いて 15 分間画像焼付けを行つた。次に、1,1,1-トリクロロエタン/イソプロパノール(2/1)の混合液でブラシを用いて未硬化部の洗出し

-11-

したところ、粘着性の分解物が版表面に生成し、版面粘着性は増した。次いで、中心波長 254 nm の 20 W 殺菌灯 3 本を並べた光源から 10 cm の位置にこの後露光後の版を置き 15 分間光照射したが版面粘着性を除去することができなかつた。

実施例 2

米国特許 3265765 号明細書に記載された方法によつて製造したポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体(スチレン含量 30%, ポリスチレンを標準とする GPC 測定による数平均分子量は 220000)3 部、液状 1,2-ポリブタジエン(ポリスチレンを標準とする GPC 測定による数平均分子量 3000)1 部、液状 1,4-ポリブタジエン(ポリスチレンを標準とする GPC 測定による数平均分子量 3000)1 部、ジオクチルフマレート 500 部、ベンゾインイソブチルエーテル 100 部、2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾール 5 部とから実施例 1 と同じ方法で感光性エラストマー組成物のシートを得た。実施例 1 と同じ方法で画像焼付け、未硬化部分の洗出し、乾燥を行

-13-

を行つたのち、60℃で 30 分間乾燥した。室温に冷却した後の版の表面は粘着性を有していた。この版を中心波長 254 nm の 20 W 殺菌灯 3 本を並べた光源から 10 cm の位置に置き 15 分間光照射したところ、表面粘着性の全くない版が得られた。この版をさらに 2.0 mW/cm² の強度の紫外線けい光灯(中心波長 360 nm)を用いて 10 分間後露光したが、版面に粘着性が生じることはなかつた。

この版を用いてフレキソ印刷を行つたところ版面粘着性に起因する問題はなんら起らず良好な印刷物を与えた。また、印刷中にレリーフのかけは起こらず耐刷性も良好であつた。

比較例 1

実施例 1 と同じ組成の感光性エラストマー組成物のシートを実施例 1 と同じ方法で製造した。このシートを用いて実施例 1 と同じ方法及び条件で画像焼付け、未硬化部分の洗出し、乾燥を行つた。得られた版を、2.0 mW/cm² の強度の紫外線けい光灯(中心波長 360 nm)の下で 10 分間後露光

-12-

した。このようにして得られた版の表面は粘着性を有していた。この版を、中心波長 254 nm の 20 W 殺菌灯 3 本を並べた光源から 10 cm の位置に置き 10 分間光照射したところ、表面粘着性の全く認められない版が得られた。この版をさらに中心波長 360 nm をもつ紫外線けい光灯からの 2.0 mW/cm² の強度の光で 10 分間後露光したが、版面に粘着性の生じることはなかつた。

比較例 2

実施例 2 と同じ組成の感光性エラストマー組成物のシートを用いて、実施例 1 と同じ方法で画像焼付け、未硬化部分の洗出し、乾燥を行つた。この版を、360 nm の中心波長をもつ 20 W 紫外線けい光灯 3 本を並べた光源から 10 cm の位置に置いて 10 分間後露光を行つたが、版面粘着性はほとんど除去できなかつた。

比較例 3

実施例 2 と同じ組成の感光性エラストマー組成物のシートを、厚さ 1 mm のスペーサーを用いてプレスする他は実施例 1 と同様にして製造した。こ

-14-

れを360 nmに中心波長をもつ紫外線けい光灯からの2.0 mW/cm²の強度の光の下に置いて片側から10分、次いで反対側から10分間の露光を行った。片側のポリエステルフィルムを剥ぎ取り、表面を1,1,1-トリクロロエタン/インプロパノール(2/1)の混合液で洗った後、60℃で15分間乾燥した。このシートを2枚に切断し、1枚のシートは、そのまま中心波長254 nmの20 W殺菌灯を3本並べた光源から10 cmの位置に置き10分間光照射し、もう1枚のシートは、アントラキノンの0.5重量パーセントエタノール溶液に5分間浸せきし、60℃で5分間乾燥した後、中心波長254 nmの20 W殺菌灯を3本並べた光源から10 cmの位置におき10分間光照射した。

この2枚のシートのポリエステルフィルムを剥ぎ取り、JIS 4号のダンベルで打ち抜いた後、引張強度を測定したところ、殺菌灯照射だけのシートの破断伸度は500%であつたのに対して、水素引抜き剤であるアントラキノンのエタノール溶液

で処理した後、殺菌灯照射したシートの破断伸度は300%と低下していた。

比較例 4

実施例2と同じ感光性エラストマー組成物のシートから、殺菌灯照射の前に、アントラキノンの0.5重量パーセントエタノール溶液に5分間浸せきした後、60℃で5分間乾燥する工程を入れる他は実施例2と同じ方法及び条件で印刷版を製造した。この版及び実施例2で得た版を用いてフレキソ印刷を行つたところ、実施例2で得た版は耐刷性、印刷品質とも良好であつたのに対して、水素引抜き剤であるアントラキノンの処理する工程を加えた上記の版は、印刷中レリーフの表面に亀裂を生じ印刷品質が低下したので、途中で印刷を打ち切らざるを得なかつた。

実施例 3

結晶性1,2-ポリブタジエン(結晶化度15%、ポリスチレンを標準とするGPC測定による数平均分子量200000)2部、液状1,2-ポリブタジエン(ポリスチレンを標準とするGPC測定による数

-15-

-16-

平均分子量2000)1部、テトラエチレングリコールジアクリレート200部、ベンゾインインブチルエーテル15部、p-メトキシフェノール1部とから実施例1と同じ方法で感光性エラストマー組成物のシートを得た。実施例1と同じ方法で、画像焼付け、未硬化部分の洗出し、乾燥を行つた。ここで得られた版は表面に粘着性を有していた。この版を中心波長254 nmの低圧水銀灯(ウシオ電機製、ULO-6DQ型)から15 cmの位置に置いて10分間照射したところ、表面粘着性は全く認められなくなつた。

比較例 5

実施例3と同様にして画像焼付け、未硬化部分の洗出し、乾燥まで行つて得た表面粘着性を有する版の一部を切り取り、370 nmに中心波長をもつ紫外線けい光灯からの2.2 mW/cm²の強度の光で10分間後露光したが、表面粘着性は除去されなかつた。

実施例 4

ニトリル含量41%のアクリロニトリルブタジ

エンコポリマー(ムーニー粘度55)2.5部、ジブチルフマレート1部、トリメチロールプロパントリメタクリレート500部、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン50部、2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾール10部からプレス温度を150℃にする他は実施例1と同じ方法で感光性エラストマー組成物のシートを得た。実施例1と同じ方法で画像焼付けを行つた後、1,1,1-トリクロロエタンでブラシを用いて未硬化部分を除去した。60℃で15分間乾燥してから室温に冷却した版の表面は粘着性を有していた。この版を254 nmに中心波長をもつ20 W殺菌灯3本を並べた光源から10 cmの位置に置き、15分間光照射したところ表面の粘着性は全く認められなくなつた。

比較例 6

実施例4と同様にして、画像焼付け、未硬化部分の洗出し、乾燥まで終了した表面に粘着性を有する版の一部を切り取り、360 nmに中心波長をもつ紫外線けい光灯からの2.0 mW/cm²の強度の

-17-

-18-

光で1.5分間後露光したが、表面粘着性を除去することはできなかった。

実施例5

ポリクロロブレン(ポリスチレンを標準とするGPC測定による数平均分子量150000)2g、トリエチレングリコールジメタクリレート500g、ジブチルフマレート500g、ベンゾインエチルエーテル30g、p-メトキシフェノール5gから、実施例1と同じ方法で感光性エラストマー組成物のシートを得た。実施例1と同じ方法及び条件で画像の焼付けを行い、トリクロロエチレンでブラシを用いて未硬化部分を洗い出した。60℃で1.5分間乾燥し、室温に冷却した後の版の表面は粘着性を有していた。これに実施例1と同じ条件で殺菌灯照射を15分行ったところ表面の粘着性は全く認められなくなった。

比較例7

実施例5における殺菌灯照射の代わりに、360nmの中心波長を有する紫外線けい光灯からの2.0mW/cm²の光で1.5分間後露光したが、表面

の粘着性は除去できなかった。

参考例1

1分子当り平均1.6個の水酸基を有する末端水酸基型の水添化1,2-ポリブタジエン(ポリスチレンを標準とするGPC測定によつて得た数平均分子量は3000、水添化率95%)300gとトルイレンジイソシアネート(2,4-体/2,6-体=3/2)17.4gを混合し、乾燥空気雰囲気中でかきまぜながら60℃で3時間反応させたのち、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート8.6g、ヒドロキノン0.1g、ジブチルスズジラウレート0.1gの混合液を加え、80℃で反応させた。赤外線吸収スペクトルで、イソシアネート基の特性吸収(2260cm⁻¹付近)がほとんど認められなくなるまで反応させてプレポリマーを得た。このプレポリマー100g、ラウリルメタクリレート40g、数平均分子量400のポリプロピレングリコールのジメタクリレート10g、ベンゾインイソブチルエーテル3g、p-メトキシフェノール0.1gをかきまぜ混合して感光性樹脂組成物を得

-19-

-20-

た。

ガラス板の上にネガフィルムを置き、その上を厚さ12μmのポリエステルフィルムで覆い密着させた。この上に上記感光性樹脂組成物を2mmの厚さで塗布し、その上を厚さ100μmのポリエステルフィルムでカバーしたのち、360nmに中心波長をもつ紫外線けい光灯からの1.5mW/cm²の強度の光で100μmポリエステルフィルム側から1分間露光し、次いで、3KW高圧水銀灯から30cmの位置にガラス板ごと配置し、ガラス及びネガフィルムを通しての画像焼付けを3分間行つた。次いでノニオン系界面活性剤水溶液で未硬化樹脂を洗い出し、50℃で1.5分間乾燥した。得られた版は表面に粘着性を有するものであつた。これを254nmに中心波長をもつ20W殺菌灯3本を並べた光源から10cmの位置に置いて20分間光照射したが、表面の粘着性は除去できなかった。

参考例2

ポリエチレンアジベート(ジオールタイプ、ポリスチレンを標準とするGPC測定による数平均分

子量2000)200gに、トルイレンジイソシアネート(2,4-体/2,6-体=3/2)34.8g、ジブチルスズジラウレート0.5gを加えて、50℃で4時間反応させ、両末端にイソシアネート基を有するポリエチレンアジベートを得た。これに、ポリプロピレングリコール(ジオールタイプ、ポリスチレンを標準とするGPC測定による数平均分子量2000)100gを加え、ポリエステル-ポリエーテルブロック体(両末端イソシアネート型)を得た。この両末端イソシアネート型ポリエステル-ポリエーテルブロック体300gに、2-ヒドロキシエチルメタクリレート2.5gと、ヒドロキノン0.1gを添加し、70℃で2時間反応させてプレポリマーを得た。このプレポリマー100gに対し、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート20g、スチレン10g、ステアリルメタクリレート10g、ベンゾインイソブチルエーテル1.5g、ヒドロキノン0.2gを添加混合して感光性樹脂組成物を得た。

この感光性樹脂組成物を用いて参考例1と同じ

-21-

-22-

方法及び条件で画像焼付けを行つた。ノニオン型界面活性剤水溶液を用いて未硬化部分を洗い出し、50℃で15分間乾燥した。得られた版は表面に粘着性を有するものであつた。これを254nmに中心波長をもつ20W殺菌灯3本を並べた光源から10cmの位置において20分間光照射したが、表面の粘着性は除去できなかつた。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 阿 形 明